

Beitrag zur Kenntnis der Zink-Chrom-Legierungen

Hartmann, Helmut
Hofmann, Wilhelm
Müller, Dietrich

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 7, 1955,
S. 100-106



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Beitrag zur Kenntnis der Zink-Chrom-Legierungen

Von Helmut Hartmann, Wilhelm Hofmann und Dietrich Müller*)

Mit 9 Abbildungen

Nach älteren Arbeiten von *H. Le Chatelier* [1] und *G. Hindrichs* [2] hat sich in neuerer Zeit *H. Hanemann* [3] mit den zinkreichen Zink-Chrom-Legierungen beschäftigt. Die Legierungen wurden durch Einwirkung von Chromchlorid auf geschmolzenes Zink hergestellt. Die Gefügeuntersuchung zeigte ein Eutektikum von Zink mit einer intermediären Phase (δ). Der eutektische Punkt liegt bei etwa 0,4% Cr und 415°C. Die Löslichkeit des Chroms in festem Zink wurde für diese Temperatur mit 0,1% angegeben. An isolierten Kriställchen von δ stellte man eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten

$$a = 12,89 \text{ kX} - \text{Einheiten}$$

$$c = 30,5 \text{ kX} - \text{Einheiten}$$

fest. *Heumann* [4] ermittelte die Zusammensetzung dieser Kristallart chemisch zu 5,13% Cr. Durch planimetrische Auswertung des Gefüges fand er dagegen einen Chromgehalt von 3,8 bis 3,9% und legte dieser Bestimmung das größere Gewicht bei. Nach seinen Angaben zerfällt die Kristallart bei 464° peritektisch in eine zinkreiche Schmelze und elementares Chrom. Für die Zusammensetzung des Eutektikums findet er 0,22% Cr, also einen niedrigeren Wert als ihn Hanemann angegeben hatte. Weitere Kristallarten konnten von ihm nicht festgestellt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung der Zink-Chrom-Legierungen durch Auflösen von Chrom in Zink und mit der Natur der in diesen Legierungen auftretenden intermetallischen Verbindungen.

Bei der Herstellung der Legierungen durch Lösen von Chromstückchen in geschmolzenem Zink ist die Frage der spezifischen Gewichte von festem Chrom und flüssigem Zink wichtig. Für flüssiges Zink findet man im Schrifttum [5] die Werte $\rho_{419^\circ} = 6,92$; $\rho_{600^\circ} = 6,81$; $\rho_{800^\circ} = 6,51$ nach Messungen von *Pascal-Jonniaux* und außerdem eine Interpolationsformel nach *Hogness*: $\rho_t = \rho_{419^\circ} - 0,00097 (t - 419)$. Nach dieser Formel erhält man für ρ_{600° den Wert 6,745 und für ρ_{800° den Wert 6,552 in hinlänglicher Übereinstimmung mit den obigen Angaben. Für Chrom gibt *A. E. van Arkel* [6] die linearen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20° und 500° nach Messungen von *Hidnert* an. Wenn man den Kurvenverlauf auf höhere Temperaturen hin extrapoliert und vom Ausdehnungskoeffizienten auf die Dichte umrechnet, erhält man den in Abb. 1 dargestellten Kurvenverlauf der Dichte von Chrom im Vergleich mit derjenigen von Zink als rohe Arbeitsgrundlage für die gestellte Aufgabe. Man kann erwarten, daß bei den für die Legierungsbildung gewählten

*) Aus dem Institut für Anorganische Chemie und dem Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Hochschule Braunschweig.

Arbeitstemperaturen von über 550° das Chrom im Zink untersinkt und daß es bei der Abkühlung an die Oberfläche steigt.

Ausgangsmaterial für die Schmelzen waren Feinzink 99,99% und technisches Chrom der Zusammensetzung

Cr 98%	Fe 1,50%	Si 0,30%
Al 0,30%	S 0,05%	C 0,02%

Als Schmelzgefäß diente ein unglasierter Porzellantiegel mit einem Fassungsvermögen von 250 bis 300 g an Schmelzgut. Schmelzen im offenen Tiegel wurden nur bei Temperaturen bis etwa 700° hergestellt. Soweit höhere Schmelztemperaturen angewendet wurden, ging man zu geschlossenen Schmelzgefäßen aus Quarz über, die vor dem Abschmelzen evakuiert werden mußten.

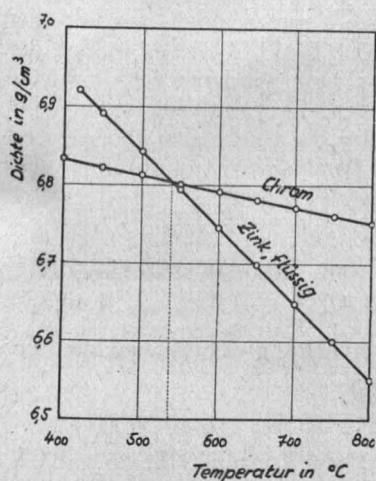


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Dichte von Chrom und Zink nach Schrifttumsangaben



Abb. 2. Verteilung der Gefügebestandteile in einer von 650° an Luft abgekühlten Zink-Chrom-Schmelze. 10:1; geätzt mit $K_3Fe(CN)_6$

Als erste Aufgabe wurde die Frage untersucht, ob sich überhaupt Legierungen Zink-Chrom durch Lösen von kompakten Chromstückchen in einer Zinkschmelze darstellen lassen. Der beste Erfolg wurde erzielt, wenn man technisches Chrom in einer Körnung von 0,6 bis 0,1 mm benutzte. Aus der Großzahl der Versuche sei das bei einer Schmelztemperatur von $650^{\circ}C$ und einer Versuchsdauer von einer Stunde erzielte Ergebnis herausgegriffen. Die Einwaage an Chrom betrug 5%. Die Schmelze wurde durch Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen an der Luft abgekühlt. Man erkennt drei Schichten innerhalb des Regulus (Abb. 2). In der oberen Schicht hat sich wie erwartet das kompakte Chrom angesammelt. Unten befindet sich die Zink-Chrom-Kristallart ϑ . Sie ist also schwerer als Chrom und Zink. Dies steht in Übereinstimmung mit der von Heumann durchgeführten Dichtebestimmung, die den Wert von 7,00 bei Raumtemperatur lieferte. Die Chromgehalte der drei

Schichten wurden durch Anbohren des Regulus an verschiedenen Stellen ermittelt. Infolge der geringen Einwaage war die Genauigkeit der Analyse nicht sehr groß. Wenn man dies berücksichtigt, steht die für die mittlere fast rein eutektische Zone gefundene Zusammensetzung von 0,12% Cr in befriedigender Übereinstimmung mit dem von *Heumann* angegebenen Wert von 0,22%. Bemerkenswert an dem bisherigen Ergebnis ist die Tatsache, daß man die hexagonale Kristallart durch Absitzenlassen in der Zinkschmelze von dem noch nicht gelösten Chrom trennen kann. Für die etwaige Herstellung der Legierungen im Großen könnte man somit bei ungefähr 600 °C arbeiten. Die Schmelze würde bei einer Temperatur von etwa 450 °C abgestochen. Die untere Schicht fließt dabei in einen Kupferblock, der sie abschreckt. Der im Schmelzgefäß verbleibende Teil könnte für die nächste Legierungsprobe mitverwendet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Auflösung des Chroms bei Versuchstemperaturen von 450 bis 850 ° und einer Versuchsdauer von je einer Stunde verfolgt. Die Chromeinwaage betrug überall 4%. Beim Abkühlen der Schmelzen an der Luft hatten die noch kompakt vorhandenen Chromstücke wieder Gelegenheit, an die Oberfläche zu steigen. Die Analysenangaben beziehen sich auf die tieferen Schichten des Regulus. Es wurde also überwiegend das in Lösung gegangene Chrom bestimmt. Die Analyse erfolgte durch manganometrische Titration des Chromats nach *H. u. W. Biltz* [7].

Folgende Chromgehalte wurden ermittelt:

450°	500°	550°	600°	650°	700°	750/800°	800/850°
0,21%	0,43%	0,58%	0,63%	0,83%	0,90%	1,32%	1,45%

Als Ätzmittel zur metallographischen Untersuchung der Proben dienen:

Salpetersäure: 1 ml HNO_3 in 100 ml H_2O

Kaliumferricyanid: 10 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 10 g KOH; 100 ml H_2O

Ätzmittel nach Schramm: 50 ml H_2O ; 51 ml konz. KOH; 25 g KCN;
20 ml einer konz. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und
2,5 ml konz. Zitronensäure.

Die Ätzdauer betrug für Salpetersäure und Kaliumferricyanid 7 sec., für das Schrammsche Ätzmittel 25 sec.

Im folgenden soll das Ergebnis der Gefügeuntersuchung an einigen ausgewählten Beispielen dargestellt werden. Das Eutektikum trat in der schon bei *Hanemann* und *Heumann* dargestellten Form auf, so daß auf eine besondere Wiedergabe verzichtet werden kann. An der hexagonalen Kristallart wurde eine ausgeprägte, bisher nicht beschriebene Zwillingsbildung beobachtet (Abb. 3). Daß sie so gut zu erkennen ist, muß auf eine starke Abhängigkeit des Ätzangriffes von der Stellung der hexagonalen c-Achse zur Schliiffebene zurückzuführen sein. Darüber hinaus stellt man fest, daß der Kern dieser Kristalle im allgemeinen weniger geätzt wird als die äußeren Schichten. Es scheint also ein größeres Homogenitätsgebiet dieser Kristallart, verbunden mit Kristallseigerung, zu bestehen. An den Schmelzen mit höherem Chromgehalt beobachtet man Kristalle mit einem schwach geätzten Kern idiomorpher Ausbildung. Der Kernkristall ist häufig aufgeplatzt. Es sieht so aus, als liege

hier eine weitere Kristallart höheren Chromgehaltes (Y) vor, die sich mit der Schmelze peritektisch zu der hexagonalen Kristallart ϑ umsetzt (Abb. 4). Durch Glühen bei 380° wird die Umwandlung vollständig, und man erhält einheitlich geätzte Kristalle ϑ , teils primär kristallisiert, teils als Bestandteil des Eutektikums (Abb. 5). Die Menge der Kristallart Y ist so groß, daß man

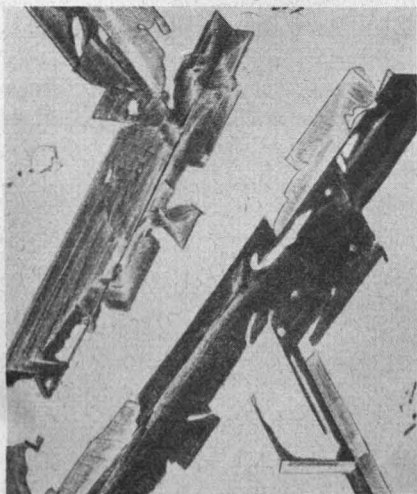


Abb. 3. Zink mit 0,58% Chrom von 550° an Luft abgekühlt. Primärkristalle von ϑ mit Wachstumszwillingen. 300:1; geätzt mit $K_3Fe(CN)_6$.

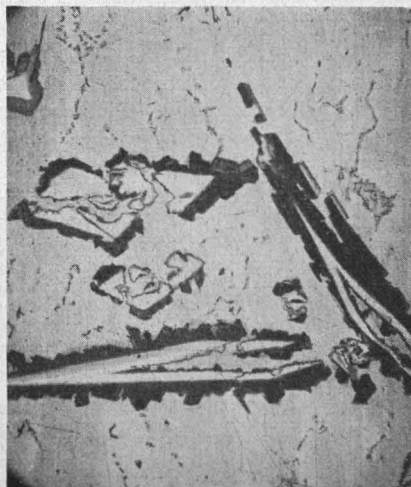


Abb. 4. Zink mit 0,83% Chrom von 650° an Luft abgekühlt. Primärkristalle von ϑ (schwarz) mit Kern von Y (weiß). 300:1; geätzt mit $K_3Fe(CN)_6$.

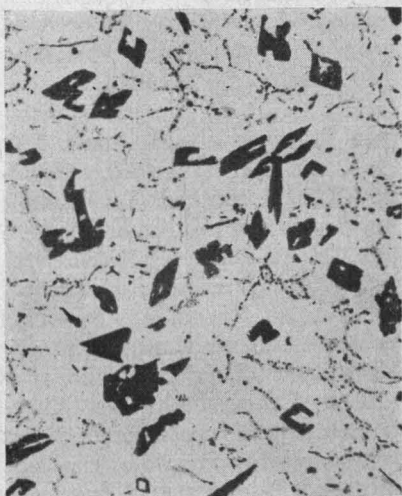


Abb. 5. Zink mit 0,71% Chrom von 650° abgekühlt und 6 Stunden bei 380° geglüht. Einheitliche Primärkristalle von ϑ in eutektischer Grundmasse. 100:1; geätzt mit $K_3Fe(CN)_6$.

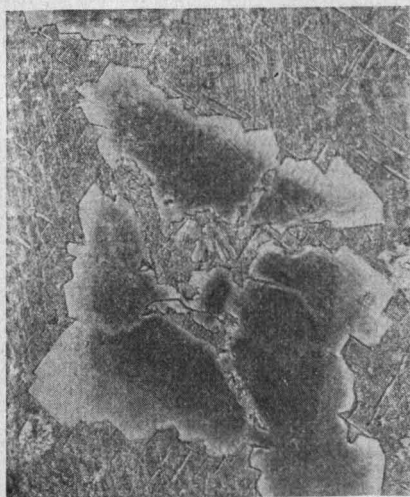


Abb. 6. Zink mit 0,83% Chrom von 650° an Luft abgekühlt. Großes Kristallgebilde, bestehend aus Kern von Y (dunkel) und Rand von ϑ (hell). 300:1; Ätzung nach Schramm.

sie schwerlich mit den Beimengungen des zum Legieren verwandten Chroms in Zusammenhang bringen kann. Ganz kann diese Möglichkeit aber nicht ausgeschlossen werden. Wir möchten auch die Möglichkeit, daß es sich bei ϑ und Y nur um Konzentrationsunterschiede ein und derselben Kristallart handelt, nicht völlig von der Hand weisen. Das Schrammsche Ätzmittel färbte den Kern dunkel, während umgekehrt der Rand hell blieb (Abb. 6). Charakteristisch für die Kristallart Y sind die rhombischen Querschnitte. Demgegenüber liefern die Plättchen der hexagonalen Kristallart nadelartige Querschnittsformen (Abb. 7).

Zur Isolierung der Kristallarten erwies sich ein elektrochemisches Verfahren als am erfolgreichsten. Die Legierung als Anode befand sich innerhalb eines

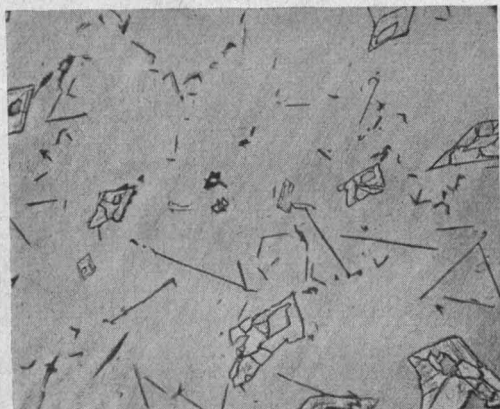


Abb. 7. Zink mit 1,32% Chrom von 750 bis 800° an Luft abgekühlt. Helle Kristalle mit rhombischem Querschnitt: Y. Dunkle Kristalle mit nadelartigem Querschnitt: ϑ . 100:1, geätzt mit $K_2Fe(CN)_6$.

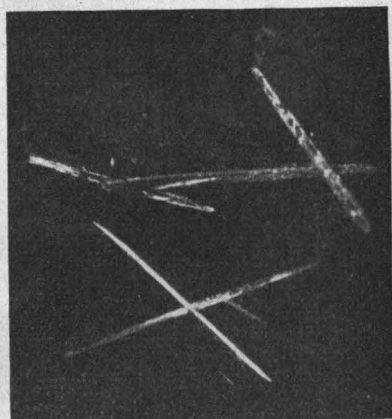


Abb. 8. Nadelartige Kriställchen von Y, durch Rückstandsanalyse isoliert. 40:1.

Kupferkorbes in einem porösen Tonzyylinder in Zinkacetatlösung von 0,5%. Der Tonzyylinder stand in einem äußeren Gefäß, das eine konzentrierte Bleiacetatlösung enthielt. Ein in einem gewissen Abstand um den Tonzyylinder angebrachter Kupferring bildete die Kathode. Anode und Kathode des Elementes waren im äußeren Stromkreis über ein Multavi-Meßgerät leitend verbunden. Während die Legierung in Lösung ging, schied sich am äußeren Kupferring schwammiges Blei ab. Die Stromstärke betrug zu Beginn des Versuchs 0,01 bis 0,03 A bei 0,5 Volt Spannung. Der Versuch wurde abgebrochen, als die Stromstärke unmeßbar klein geworden war. Die Chrom-Zink-Kristalle waren nun in einer weißgrauen Masse von vermutlich basischem Zinkacetat eingebettet. Sie konnten daraus durch kurzzeitige Behandlung mit konzentrierter Essigsäure befreit werden. Abb. 8 zeigt Kristalle der Probe von Abb. 9, welche sich im oberen Teil des Regulus befanden. Es sind Spiesse von 2 bis 3 mm Länge und etwa 0,05 mm Durchmesser mit viereckigem, offenbar rhombischen Querschnitt. Die Vermessung auf dem Reflexgoniometer bestätigte diese Querschnittsform; der spitze Winkel des Rhombus wurde zu 72° festgestellt.

Bei Drehung um die Längsachse einer solchen Nadel ließ sich eine ausgezeichnete Schichtlinienaufnahme herstellen. Sie lieferte den Wert der Gitterkonstanten in der Nadelrichtung von 5,23 kXE. Dieser Wert läßt sich in keiner Weise mit den für die hexagonale Kristallart bekannten Daten in Einklang bringen, spricht also für das Vorliegen einer weiteren Kristallart. Aus dem unteren Teil der gleichen Probe wurden dünne Plättchen von etwa 1,5 mm Breite und Länge und 0,05 mm Höhe isoliert. Sie entsprachen offenbar der von *H. Hanemann* gefundenen hexagonalen ϑ -Kristallform. Eine Drehaufnahme um die Kante des hexagonalen Umrisses lieferte den Identitätsabstand von 12,95 kXE, in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Hanemann gefundenen Wert. Beide Kristallarten wurden einer Mikrorückstandsanalyse unterzogen. Etwa 0,3 bis 1 mg Substanz wurden auf einer Kuhlmann-Mikrowaage auf 1/100 mg genau eingewogen und in einem 50 ml-Kölbchen in verdünnter Schwefelsäure (10 Tropfen konz. H_2SO_4 auf etwa 5 ml H_2O) gelöst. Danach wurde auf etwa 30 ml verdünnt, und nach Hinzufügen von 10 Tropfen Silbernitratlösung (0,8 g AgNO_3 auf 100 ml H_2O) und 1 Spatelspitze festen Ammoniumpersulfates zum Chromat-Ion aufoxydiert und durch Zugabe von 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure das Silberchlorid gefällt. Die Lösung wurde dann in einen 100 ml-Meßkolben filtriert und bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Damit war sie zum Kolorimetrieren fertig.

Die Analyse erfolgte mittels des Universal-kolorimeters nach B. Lange Modell IV. An den nadelförmigen Kristallen Y ermittelten wir Chromgehalte von 7,1 und 8,1%, an den blättchenförmigen Kristallen ϑ von 4,1; 4,9 und 6,5%. In Anbetracht der Schwierigkeit dieser Untersuchung können diese Bestimmungen nur als erste Anhaltspunkte für etwaige weitere Arbeiten dienen.

Zusammenfassung

Legierungen von Zink und Chrom ließen sich durch Lösen kompakter Chromstückchen bei Temperaturen zwischen 450° und 700° in offenen Porzellantiegeln unter ständigem Rühren erschmelzen. Zwischen 700° und 850° wurden die Schmelzversuche mit Hilfe von evakuierten Quarzgefäßen durchgeführt. Das bei den Versuchen ungelöst gebliebene Chrom stieg bei der Abkühlung der Schmelzen an die Oberfläche, während sich die hexagonale Kristallart ϑ am Boden des Gefäßes anreicherte. Die Gefügeuntersuchung deutete auf ein größeres Homogenitätsgebiet dieser Phase und auf das Auftreten von Wachstumszwillingen hin. Die Beobachtungen an Schmelzen etwas



Abb 9. Längsschnitt durch einen von 700° an Luft abgekühlten Schmelzregulus. Anreicherung von Chrom an der Oberfläche, darunter von Y, am Boden Anreicherung von ϑ . 10:1; geätzt mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

höheren Chromgehaltes lassen das Auftreten einer weiteren Chrom-Zink-Kristallart (Y) vermuten. Sie setzt sich bei sinkender Temperatur mit der Schmelze peritektisch zur hexagonalen Kristallart um. Durch elektrochemische Isolierung gewann man diese Kristalle in Form von Nadeln mit rhombischem Querschnitt. Die Identitätsperiode in Nadelrichtung folgte aus einer Schichtlinienaufnahme zu 5,23 kXE. Die Kristallart ist spezifisch leichter als die hexagonale Kristallart ϑ . Diese tritt in Form der schon im Schrifttum beschriebenen Blättchen auf. Die hexagonale a-Achse wurde in Übereinstimmung mit den Literaturangaben zu 12,95 kXE ermittelt. Die Mikroanalyse der beiden Kristallarten lieferte als rohe Anhaltspunkte Chromgehalte von 4 bis 5, bzw. 7 bis 8%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die gewährte apparative Unterstützung. Besonderer Dank gebührt dem Zinkwalzwerk Groove und Welter für die finanzielle Förderung der Arbeit und Fräulein *Rosemarie Engel* für die Durchführung der metallographischen Untersuchungen.

Literatur

- [1] *Le Chatelier, H.*, C. R. Acad. Sci. Paris (5), 120 (1895) 835.
- [2] *Hindrichs, G.*, Z. anorg. allg. Chem., 59 (1908) 427.
- [3] *Hanemann, H.*, Z. Metallkde. 32 (1940) 91.
- [4] *Heumann, Th.*, Z. Metallkde. 39 (1948) 45.
- [5] *Pascal-Jonnaux, C. r.*, 158 (1914) 144, durch Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 32, S. 22.
- [6] *Arkel, A. E. van*, Reine Metalle, Berlin, Springer (1939)
- [7] *Biltz, H. und Biltz, W.*, Ausführung quantit. Analysen, Verlag Hirzel, 6. Auflage, S. 298.